

ем содержания никеля приводит к уменьшению объема элементарной ячейки.

Содержание кислорода определяли обратным дихроматометрическим титрованием. Для этого, исследуемый образец выдерживали сутки при 200°C на воздухе. Навеску образца оксида растворяли в растворе соляной кислоты, содержащем в избытке соль Мора. Непрореагировавший остаток соли Мора при растворения образца сложного оксида оттитровывали дихроматом калия. Для каждого состава проводили не менее трех параллелей титрования. В зависимости от состава величина кислородной нестехиометрии δ изменялась от 0.05 для $\text{La}_{1.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$ до 0.11 для $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{2.2}\text{Mn}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{7-\delta}$.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 09-03-00620) и Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ МАЙЕНИТА ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}$)O

Ординарцев Д.П.⁽¹⁾, Толкачева А.С.⁽²⁾

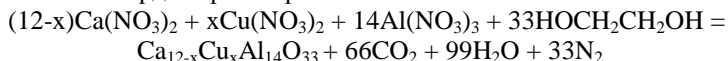
⁽¹⁾Уральский государственный университет
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

⁽²⁾Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620219, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 22

Майенит – это минерал основу которого составляют оксид кальция и алюминия в соотношении 12:7. Структурной особенностью майенита является наличие замкнутых камер с внутренним размером порядка 0.44 нм. [1]. Химический состав майенита может быть представлен как $(\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32})\text{O}$, где скобками выделен «жесткий каркас» материала, а за скобками «свободный» кислород, количество разрешенных структурных позиций для которого значительно превышает количество его атомов, именно с последним свойством и связана его высокая ион-кислородная проводимость [2]. Существует работа [3], в которой рассказано о введении в майенит, в котором кислород замещен на 2Cl^- , катиона с переменной валентностью Eu^{2+} . ($\text{Eu}^{2+} - 1\text{e}^- = \text{Eu}^{3+}$ $E^\circ = 0.429\text{В}$, $R(\text{Eu}^{2+}) = 1.17\text{Å}$); при этом свойства соединения $\text{Ca}_{11.76}\text{Eu}_{0.24}^{2+}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ сравнимы со свойствами соединения $\text{Ca}_{11.76}\text{Eu}_{0.24}^{2+}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

В настоящей работе проведено исследование области существования твердого раствора со структурой майенита. Синтез соединений $\text{Ca}_{12-x}\text{Cu}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (где x варьируется от 0.0012 до 0.36) проведен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с эти-

ленгликолем при температуре 1000°C, в течение 48 часов. Уравнение реакции синтеза твердого раствора:



С помощью анализа рентгеновских данных определены границы существования твердого раствора $\text{Ca}_{12-x}\text{Cu}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. Область гомогенности : $x = 0,0012..0,012$; графически зафиксировано изменение параметра элементарной ячейки с увеличением концентрации допанта. За пределами этой области (т.е. в зоне гетерогенности, при $x = 0,012..0,36$), на рентгенограмме наблюдается появление пиков второй фазы CuO .

Выбор меди в качестве допанта, основывается на относительной близости ионных радиусов ($R(\text{Ca}^{2+})=1\text{Å}$, $R(\text{Cu}^{2+})=0.73\text{Å}$) и на потенциале перехода, который попадает в интересующий нас интервал ($\text{Cu}^{2+} + 1\text{e}^- = \text{Cu}^{1+}$ $E^\circ=+0,159\text{В}$). Также учитывалась дешевизна и доступность материалов, которые используются при синтезе. На основе полученного твердого раствора синтезирована однофазная плотная керамика, серого цвета. Материал дополнительно исследован методами Фарадея, КР, ИК

1. Yang S., Hayashi K. // Chem. Mater. 2004, 16, P. 104-110.
2. Lacerda M., Irvine S., Glasser P. High oxide conductivity in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ // Nature, 1988 V 332, P 325.
3. Tomoyuki I., Masahide H., Koichiro F. Crystal structure of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2$ and luminescence properties of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{Cl}_2 \cdot \text{Eu}^{2+}$ // Journal of Solid State Chemistry. 2008. V. 181. P. 51–55.

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЕКСАМОЛИБДЕНОЦИНККАТА НАТРИЯ

Орешкина А.В.

Московский педагогический государственный университет
119021, г. Москва, ул. Малая Пироговская, д. 3

Гетерополисоединения (ГПС) представляют собой полиоксосо-единения, включающие гетерополианионы (ГПА), построенные из металло-кислородных октаэдров MO_6 как основных структурных единиц. ГПА может содержать один или несколько гетероатомов [1]. В настоящее время выделяют несколько типов ГПС: структуры Перлоффа, структуры Кеггина и структуры Доусона. Ранее автором были получены и исследованы различные гетерополимолибдаты аммония и комплексных неорганических катионов, относящихся к структурам типа Перлоффа, поэтому актуален синтез ГПС натрия.